Über Hexahydroparatoluidin.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Ernst Bajai**

aus **Baja.**

Referent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:

Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1911.

Baja, 1911.

Buchdruckerei J. KAZAL.

Über Hexahydroparatoluidin.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND. BAT. BUD.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Ernst Bajai**

aus **Baja.**

Referent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:

Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1911.

Baja, 1911.

Buchdruckerei J. KAZAL.

Über Hexahydropseudotolidin.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0063

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

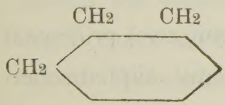
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, der diese Arbeit anregte, danke ich auch an dieser Stelle für seine tatkräftige Unterstützung. Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Rohde für die wertvollen Anregungen bestens zu danken, mit denen er stets meine Arbeit zu fördern bestrebt war.

Einleitung.

In der Natur kommt eine Anzahl von Stoffen vor, die nach dem Wasserstoffgehalt zwischen den aromatischen Verbindungen mit gesättigten Seitenketten und den gesättigten aliphatischen Verbindungen stehen.

Ihre allgemeine Formel ist $C_n H_{2n}$.

Sie enthalten also zwei Wasserstoffatome weniger, als die gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ und haben trotzdem den Charakter von gesättigten Verbindungen, was nur dadurch zu erklären ist, dass sie keine mehrfache Bindung, sondern einen geschlossenen Ring besitzen z. B.



Hexahydrobenzol oder Hexamethylen.

C_6H_{12}

Solange nur wenige solcher Verbindungen bekannt und nicht gründlich genug studiert waren, hat man diese Körper der aromatischen Reihe zugeteilt, da sie als Additionsprodukte von Benzolverbindungen betrachtet wurden. Aber es waren schon damals mehrere Reaktionen bekannt, welche mehr für ihre Zusammengehörigkeit mit den offenkettigen Methanderivaten sprachen.

Erst als Freund, Perkin jr., Wallach und andere Chemiker die ersten Synthesen derartiger Verbindungen auffanden

und genauere Untersuchungen über dieselben mitteilten, kam man zu der Erkenntnis, dass die oben genannte Art von Verbindungen weder der aliphatischen noch der aromatischen Reihe unterzuordnen ist.

Obwohl sie viele Eigenschaften mit den aliphatischen Verbindungen teilen, sind sie von denselben doch durch ihre cyklische Struktur unterschieden, vermöge deren sie in nahen genetischen Beziehungen zu den aromatischen Verbindungen stehen.

Es erschien deshalb angezeigt, den beiden grossen Gruppen der systematischen organischen Chemie noch eine weitere hinzuzufügen. Dies ist die Gruppe der „alicyklischen Verbindungen", so genannt von Eugen Bamberger[1]), eine Benennung, die aus den oben angeführten Gründen besonders glücklich gewählt ist.

Ausser den gesättigten Formen von der allgemeinen Zusammensetzung Cn H_{2n}, die häufig auch als Cycloparaffine bezeichnet werden, rechnet man hierher auch die ungesättigten cyklischen Formen von der allgemeinen Zusammensetzung Cn H_{2n-2} und Cn H_{2n-4}.

Man kann alicyklische Verbindungen auf zwei principiell verschiedenen Wegen darstellen, erstens aus aliphatischen Verbindungen durch Ringschliessung, zweitens aus aromatischen Körpern durch Addition. Da diese Arbeit die Darstellung von Hexahydroaminen zum Zwecke hatte, so sei hier nur der Synthesen *dieser* Gruppe von alicyklischen Verbindungen gedacht.

Synthesen alicyklischer Amine können auf zwei verschiedenen Wegen stattfinden, einmal „direkt", durch Addition von Wasserstoff an aromatische Amine, dann auch indirekt durch Umwandlung schon reducierter Verbindungen.

[1]) Ber. 22, 769.

Die erste Erwähnung von Versuchen, Amine der Hexahydrobenzolgruppe (Hexahydroamine) darzustellen, finden wir in der Litteratur bei Bamberger[1]). Während aber die Reduktion von anderen Körpern mit ziemlich gutem Erfolge gelang, — als Reduktionsmittel wandte Bamberger Natrium u. siedenden Aethyl- oder Amylalkohol an — liessen sich die aromatischen Amine der Benzolgruppe nicht reducieren.

Bamberger sagt darüber: „Die Reduktion der sich vom Benzol selbst ableitenden Basen — es wurde versuchsweise mit Anilin und Pseudocumidin operirt — hat bisher nicht gelingen wollen, wenigstens waren die Hydroderivate nicht fassbar, obwohl sie wenn auch nur spurenweise dabei gebildet werden mögen."

Dann kam die fruchtbare Reductionsmethode von Sabatier und Senderens[2]). Sie fanden, dass zunächst Benzolkohlenwasserstoffe bei verhältnismässig niedriger Temperatur Wasserstoff aufnehmen, wenn ihre mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über gewisse fein verteilte Metalle, wie Nickel, Cobalt, Eisen, Kupfer oder Platin geleitet werden. Diese Metalle spielen bei diesen Hydrogenisationen die Rolle von Katalysatoren. Stark katalytisch wirkte in dieser Beziehung besonders feines Nickelpulver, auch hält die katalytische Aktivität des Nickels länger an, als diejenige der anderen Metalle. Nun wurde diese vortreffliche Methode der Anlagerung von Wasserstoff nicht nur auf Benzolkohlenwasserstoffe, sondern auf die verschiedensten Körper angewandt, unter anderem auch auf Amine.

Zunächst wurde Anilin geprüft.

Mailhe[3]) berichtet darüber folgenderweise: Das Anilin,

---

[1]) Ber. 20. 2317.

[2]) Annales de Chimie et de Physique VIII. 4. 319.

[3]) Chemiker Zeitung 1907. 1117.

das einen dem Phenol entsprechenden Kern besitzt, müsste auch Wasserstoff anlagern, zumal der Körper dem Phenol an Flüchtigkeit gleichkommt. Es bilden sich aber bei seiner Hydrogenisation Nebenprodukte, welche die Reduktion verlangsamen und schwieriger gestalten. Reduciert man Anilin bei 200°, so findet während der ganzen Reduktionsdauer eine beträchtliche Ammoniakentwickelung statt. Man erhält zwar Cyklohexamin $C_6H_{11}NH_2$, aber in schlechter Ausbeute, und daneben entstehen hochsiedende complexe Amine, die die Anlagerung des Wasserstoffes an das Anilin stark behindern. Sie haben das Bestreben, sich auf dem Nickel zu kondensieren, wodurch dessen katalytische Wirkung aufgehoben wird. Die Anlagerung muss daher ausserst langsam und vorsichtig ausgeführt werden, und trotzdem lässt sich ein Unbrauchbarwerden des Nickels dabei durchaus nicht verhindern. Die Homologen des Anilins, die Toluidine und Xylidine, die einen höheren Siedepunkt haben, lassen sich dementsprechend noch schwieriger hydrieren. So gibt Sabatier in seiner schon erwähnten Abhandlung vom p. Toluidin, dessen Hexahydroderivat ich in dieser Arbeit auf anderem Wege darstellte, an, dass ihm hier dieselben Schwierigkeiten begegnet sind, wie bei den anderen Aminreduktionen und dass die Ausbeuten an Hexahydrotoluidinen noch weniger befriedigend waren. Die hierbei auftretenden secundären Reactionen führten zu flüchtigen Produkten, die das Nickel verschmierten, und seine Kontaktwirkung auf das Gemisch von Wasserstoff und Toluidindämpfen aufhoben.

In neuerer Zeit wurde von verschiedenen Seiten die Sabatier'sche Hydrogenisationsmethode Modifikationen unterworfen, die je nach der Flüchtigkeit oder Zersetzbarkeit des zu hydrierenden Körpers von grossem Werte sein können.

Ipatiew[1]) konstruierte 1906 einen Hochdruckapparat, in dem es ihm gelang, falls eine genügende Menge Wasserstoff vorhanden ist, in Gegenwart von 2—3 gr. aus Nickeloxyd reduciertem Nickel, eine Hydrogenisation von verschiedenen Verbindungen auszuführen.[2])

Diese Methode hat vor dem Verfahren von Sabatier und Senderens einige besondere Vorzüge. Man kann damit auch solche Verbindungen reduzieren, die durch ein Rohr nur schwierig oder gar nicht durchgeleitet werden können. Ausserdem geht die Reaktion in einem geschlossenen Raume zu Ende, und kann aus den Änderungen des Druckes während der Reduktion dynamisch verfolgt werden. Ipatiew gelang es nun aromatische Amine in weit besserer Ausbeute als Sabatier zu erhalten. „Bei der Reduktion aromatischer Amine in Gegenwart von reduciertem Nickel unter gewöhnlichem Drucke finden immer Nebenreaktionen statt, welche die Ausbeute an den normalen Reaktionsprodukten sehr beeinträchtigen. Nach meinem Verfahren erhielt man befriedigende Resultate", teilt er in seinem Berichte mit.[3])

Anilin in dem Hochdruckapparat reducierend, nahm er für 30 gr. Anilin 2 gr. Nickeloxyd bei 115 Atm. Wasserstoffdruck. Nach 40 stündigem Erhitzen auf 220—230° betrug die Ausbeute an normalem Reaktionsprodukt, an Hexahydroanilin 40—50%.

Nun zur Darstellung aromatischer Amine auf indirektem Wege aus verschiedenen reducierten Verbindungen mittels chemischer Operationen!

---

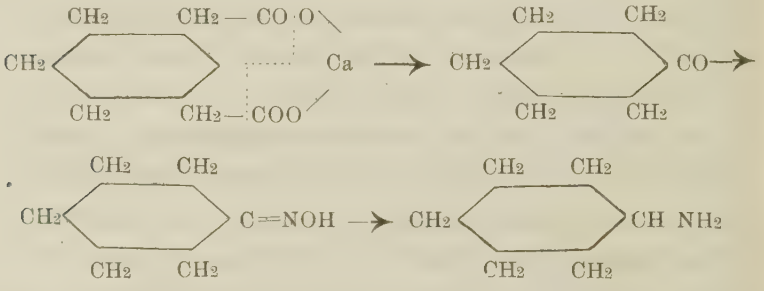
[1]) Ber. 40. 1281.

[2]) In späteren Abhandlungen zeigte Ipatiew, dass die Reduktion in Gegenwart von Nickeloxyd und Nickeloxydul viel schneller und günstiger vor sich geht, als mit reduziertem Nickel.

[3]) Ber. 41. 991.

In seiner grossen Arbeit[1]): „Über die Konstitution des Benzols“ beschäftigte sich Adolf v. Baeyer unter anderem auch mit den Reduktionsprodukten des Benzols und stellte als erster das Hexamethylenamin dar. Aus pimelinsaurem Kalk erhielt er durch Destillation das Ketohexamethylen, das mit salzsaurem Hydroxylamin in das entsprechende Oxim übergeführt wurde.

Das Hexamethylenamin wird dann in fast quantitativer Ausbeute durch Reduktion dieses Oxims mit Natrium und Alkohol erhalten.



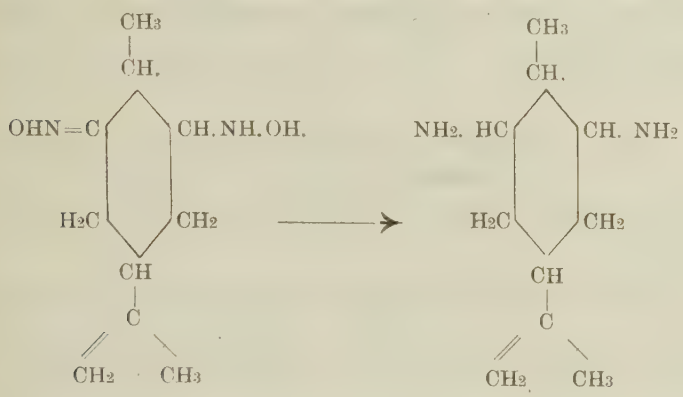
Sein Hexamethylenamin ist eine farblose stark koniinähnlich riechende Flüssigkeit, die begierig Kohlensäure aus der Luft unter Bildung eines krystallinischen Carbonates anzieht.

Dasselbe Amin wurde später im Jahre 1898 auch von Markownikoff[2]) auf einem anderen Wege dargestellt. Das „Amidonaphten“ wie er das Hexamethylenamin nennt, erhielt er durch Reduktion des Nitronaphtens durch Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure. Dieses Amidonaphten weist dieselben Eigenschaften auf, wie Baeyers Hexamethylen.

Eine interessante Amindarstellung ist die des Dihydrocarvoxyldiamins von Harries u. Mayerhofer[3]) durch Reduktion

[1]) Ann. 278. 103. 1893.
[2]) Ann. 302. 23. 1898.
[3]) Ber. 32. 1345. 1899.

von Oxaminocarvoxim. Sie reducierten mit Natrium und Alkohol. Die Base wurde mit Wasserdampf abgetrieben, mit Schwefelsäure neutralisiert und nach dem Eindampfen mit starker Natronlauge freigemacht.



Auf einem anderen Wege gelang es Wallach[1]) aus Ketonen und Aldehyden Hexahydroamine darzustellen. Diese Überführung geschah mit Hilfe der Leuckart' schen Reaction, nach welcher Ketone und Aldehyde mit Ammoniumformiat in Amine umgewandelt werden.

$R_2CO + NH_3 = R_2C(OH)NH_2$;

$R_2C(OH)NH_2 + HCOOH = R_2CHNH_2 + CO_2 + H_2O$.

Ein Beispiel soll hier aufgeführt werden: Er nahm Methylcyklohexanon (1:3) das mit getrocknetem Ammoniumformiat und Ameisensäure oder Essigsäure, nach zwei — bis dreistündigem Erhitzen auf 120° die entsprechenden Salze der secundären Base gab. Aus diesen lässt sich dann die freie Base abscheiden: $(C_6H_{10}CH_3)_2NH$.

Eine andere Amindarstellung, nämlich die des Cyklohexylamins wurde — ebenfalls von Wallach[2]) — mit Hilfe der Hofmann'schen Reaction ausgeführt. Fein gepulwertes Cyklo-

[1]) Ann. 343. 54. 1905.

[2]) Ann. 353. 294.

hexylacetamid wurde zu diesem Zwecke mit Brom und dann unter Kühlung mit 10 %-iger Kalilauge versetzt, bis die anfangs braunrote Farbe der Masse in gelb umgeschlagen war. Darauf wurde das Reactionsprodukt in eine Auflösung von Kali in Wasser gegossen und nach gelindem Erhitzen mit Wasserdampf abdestilliert. Die reine Base erhielt er aus dem Chlorhydrat.

Dieses Hexahydrobenzylamin hatte schon etwas früher Demjanow[1]) durch Reduktion des zu dem Hexahydrobenzylamid gehörigen Nitrils mit Natrium und siedendem Alkohol erhalten.

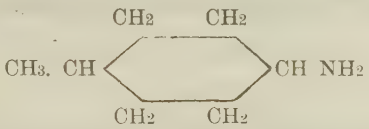
Zuletzt sei hier noch eine Arbeit erwähnt, die besonders deshalb unsere Aufmerksamkeit verdient, weil sie unter anderem auch die Herstellung des Hexahydroparatoluidins beschreibt, dasselbe Amin, das ich auf viel einfachere Weise und in vorzüglicher Ausbeute im Laufe dieser Arbeit darstellte.

Die genannte Arbeit ist von Gutt[2]) unter dem Titel: „Ein Beitrag zur Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine" veröffentlicht. Zur Darstellung der Amine bediente sich Gutt der Methode von Eliza Jeffreys[3]) bei welcher von den entsprechenden um ein Kohlestoffatom reicheren Carbonsäuren ausgegangen wird, und welche die Verfasserin zur Gewinnung von höheren aliphatischen Aminen empfiehlt. Die Darstellung des Hexahydroparatoluidins nach dieser Methode wurde von Gutt in folgender Weise ausgeführt:

Als Ausgangsmaterial diente ebenso wie bei mir das aus p. Kresol nach Sabatier und Senderens dargestellte Methylcyklohexanol (1:4). Dies gab mit Phosphorpentachlorid

[1]) Chem. Centralblatt 1904. I. 1214.
[2]) Ber. 40. 2061—70.
[3]) Ber. 30. 898.

das Methylchlorcyklohexan (1:4) neben Methylcyklohexen. Das Chlorid lieferte mit Magnesium und Kohlensäuregas in absolutem Äther die Hexahydroparatoluylsäure. Diese gab mit Phosphortrichlorid das entsprechende Chlorid, welches in bei 0° gesättigte concentrierte Ammoniaklösung eingetragen das zugehörige Amid lieferte. Das reine Hexahydroparatoluidin



erhielt er aus dem Urethan. Die Schmelz- und Siedepunkte die er von seinem „Methyl(1)-amino-(4)-cyklohexan“ und einigen Derivaten desselben angibt, stimmen mit den von mir gefundenen ziemlich gut überein. (Siehe „Spezieller Teil“.)

Da sich die folgende Abhandlung, wie schon erwähnt, auch mit der Darstellung von Hexahydroaminen beschäftigt, hielt ich es für angebracht, zuerst einen kleinen Rückblick auf die Entstehung und Geschichte dieser interessanten Körper zu werfen.

Über die Hydrogenisation von p. Kresol

nach Sabatier und Senderens.

Zur Ausführung der Methode von Sabatier und Senderens sind zahlreiche vortreffliche Vorschriften vorhanden.[1]) Ich benützte zur Reduktion eine etwas abgeänderte Apparatur, wie sie unter Erzielung guter Resultate zuerst G. Surabekoff[2]) im hiesigen Laboratorium angewendet hat.

Bimssteinstücke von Erbsen- bis Bohnengrösse wurden zur Entfernung von fremden Substanzen zuerst zwei Stunden mit concentrierter Salpetersäure und dann längere Zeit mit destilliertem Wasser ausgekocht, und nach gründlichem Waschen und Trocknen in einer Porzellanschale vor dem Gebläse ausgeglüht. Noch heiss brachte ich diese in eine Nickelnitratlösung, die aus 125 gr. reinem Nickelnitrat (Kahlbaum) und 250 gr. Wasser bereitet war. Ich kochte nun fast bis zum Eintrocknen, damit möglichst viel Nickelnitrat an den Bimssteinstücken haftete, liess sie in einem Trichter gut abtropfen und glühte sie dann zur Überführung des Nitrats in Oxyd portionsweise in einem Nickeltiegel vor dem Gebläse gut, bis zum Aufhören der Stickstoffdioxydentwicklung, aus. Die so vorbereiteten Bimssteinstücke wur-

[1]) P. Sabatier u. I. B. Senderens C. r. 132 S. 210—212 u. 566—568; A. ch. 8. serie 4 tome p. 273. — A. Mailhe Ch. Z. 1907. S. 1083 u. f. W Henle Anleitung für das organisch präparative Praktikum. Leipzig 1909 S. 79. u. f.

[2]) Dissertation Technische Hochschule München.

den in eine Glasröhre von 1 m. Länge und 2,5 cm. Durchmesser gefüllt, so dass sie eine ungefähr 80 cm. lange Schicht bildeten, vorne und hinten durch einen Glaswollpfropfen gehalten.

Das Erhitzen der Röhre wurde in einer Eisenblechmuffel, mit drei für Thermometer bestimmten Tuben vorgenommen, die so angeordnet waren, dass sich die Quecksilbergefässe der Thermometer dicht neben der zu erhitzenden Röhre befanden, und die Temperatur des Reduktionsrohres auf ca 5^0 genau gemessen werden konnte. Das auf dem Bimsstein niedergeschlagene Nickeloxyd wurde durch Wasserstoff bei einer Temperatur von 280—320° reduciert. Den Wasserstoff entnahm ich einem Kipp'schen Apparat, der mit reinem Zink und reiner Schwefelsäure beschickt war. Da Halogene, Schwefel, und andere Beimengungen auf das Nickel sehr schädlich wirken und unter Umständen seine Aktivität ganz vernichten können, liess ich den Wasserstoff nacheinander Waschflaschen mit Kalilauge (1:3), Kaliumpermanganatlösung, mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumpermanganatlösung, saurer Natriumbichromatlösung, concentrierter Schwefelsäure und schliesslich einen Turm mit Ätzkalistückchen passieren. Die Reduktion des Nickeloxyds dauerte 5—6 Stunden.

Als Vorratsgefäss für das zu hydrierende p. Kresol schaltete ich einen Rundkolben von 100 cm^3 Inhalt vor, dessen dreifach durchbohrter Kork mit einem kleinen Tropftrichter, einer bis zum Boden reichenden Einleitungsröhre für Wasserstoff und einer Ableitungsröhre versehen war.

Das p. Kresol wurde portionsweise in das Kölbchen mittelst Tropftrichter eingebracht. Das Kölbchen wurde anfangs (nach Surabekoff) im Luftbade erhitzt, aber bald schien es mir zweckmässiger, das Erhitzen mittels eines Ölbades

vorzunehmen, weil sich so die Temperatur bedeutend besser regulieren lässt.

Auch bereitete es einige Schwierigkeit, eine geeignete Vorlage zu finden. Als das zweckmässigste erwies es sich, auf das Ende des Reduktionsrohres einen gebogenen Vorstoss zu stecken, dessen weiter Stiel in den Hals eines mit Ablasshahn versehenen, direkt für den Zweck bereiteten Kolbens passte. Der Hals des Kolbens wurde mit einem Korke verschlossen und noch mit einem Ableitungsrohr für Wasserstoff versehen. Dieses Gasableitungsrohr, das unter Wasser endete, gestattete die Wasserstoffabsorption genau zu verfolgen. Die Dichtung der Übergangsstellen wurde durch Überziehen mit Gummikappen und durch Einschmieren mit Kollodium bewirkt.

Zur Hydrierung wurden die Nickelbimssteine auf 200—205° erhitzt und in solchem Tempo Wasserstoff durch das p. Kresol geleitet, dass am Ende des Apparates wenige Blasen von unabsorbiertem Wasserstoff entwichen. Die Temperatur des Ölbades schwankte zwischen 160° bis 220° und wurde so bemessen, dass durch den Wasserstoffstrom eine genügende Menge Kresoldämpfe mitgerissen und in die Reduktionsröhre geführt wurden. Hiezu war im Anfang, als noch ziemlich viel p. Kresol im Kolben vorhanden war, eine Temperatur von 160° ausreichend, zum Schluss musste sie allmählich bis auf 220° gesteigert werden.

Das Hauptaugenmerk richtete ich auf die Dauer der Reduktion, da ich die Beobachtung machte, dass wenn die p. Kresol-Dämpfe rasch das Reduktionsrohr passieren, die Ausbeute tief herabgesetzt wird. Die besten Resultate erzielte ich, wenn in der Vorlage in der Minute nicht weniger als vier, aber höchstens sechs bis sieben Tropfen des hydrierten Produktes kamen.

Um die Ausbeute möglichst zu erhöhen, wurde das p. Kresol dreimal hintereinander durch das Rohr geleitet. So erreichte ich unter normalen Verhältnissen eine Durchschnittsausbeute von 55—60%.

Behandlung des Reduktionsproduktes.

Das unverändert gebliebene p. Kresol versuchte ich, zuerst aus einer Probe, folgenderweise zu entfernen: Das hydrierte Produkt wurde in Äther gelöst, und mit Natronlauge ausgeschüttelt, wodurch das Kresol als Kresolat in Lösung ging. Die ätherische und die wässerige alkalische Lösung wurden dann von einander getrennt. Nachdem aus der wässerigen alkalischen Lösung das p. Kresol mit concentrierter Salzsäure wieder freigemacht war, wurde es mit Äther auzgezogen.

Die erste ätherische Lösung enthält also das Methylcyklohexanol, die andere das Kresol. Auf diese Weise gelang es mir aber nicht, eine vollkommene Trennung zu erreichen, besonders wenn ziemlich viel Kresol vorhanden war.

Die Trennung geschah dann auf Grund folgender einfacher Überlegung:

Das p. Kresol ist, in Natronlauge gelöst, mit Wasserdampf nicht mehr flüchtig, während das Methylcyklohexanol mit Natronlauge keine Verbindung bildet und mit Wasserdampf abdestilliert werden kann.

Das jedesmal aus 200 gr. p. Kresol erhaltene Reduktionsprodukt wurde also mit 60 gr. Natronlauge (in wenig Wasser gelöst) versetzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Methylcyklohexanol und die anderen eventuell entstandenen flüchtigen Nebenprodukte gehen über,

während das p. Kresol zurückbleibt. Das Metylcyklohexanol wird dann mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet und abdestilliert.

Die Ausbeute betrug abwechselnd 100—114 gr.

Das auf diese Weise erhaltene kresolfreie Produkt wurde nun der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedete bei 168—172°, während aus dem etwa 15 gr. betragenden und von 98 bis 108° siedenden Vorlauf nach wiederholter fraktionierter Destillation 3—4 gr. zwischen 102—106° siedende Flüssigkeit isoliert werden konnte.

Allem Anschein nach liegt hier ein Gemisch von Hexahydrotoluol (Sp. 101—102°) und Toluol (Sp. 111°) vor. Diese beiden Verbindungen fand schon Sabatier als Nebenprodukte bei der Reduktion der Kresole und in der neuesten Zeit erhielten auch Skita und Ritter[1]) bei der Reduktion von m. Kresol Hexahydrotoluol und Toluol. Diese von 102—106° siedende Fraktion wurde nun zur Analyse gebracht, die aber weder auf das Hexahydrotoluol allein, noch auf das Toluol stimmende Zahlen lieferte; sie deutete vielmehr auf ein Gemisch der beiden hin.

0,1238 gr. Substanz gaben 0,4061 gr. CO_2 + 0,1114 gr. H_2O.

Berechnet für Hexahydrotoluol:	Gefunden:	Berechnet f. Toluol:
C=85·72%	C=89·48%	C=91·3%
H=14·28%	H=10·07%	H=8·69%

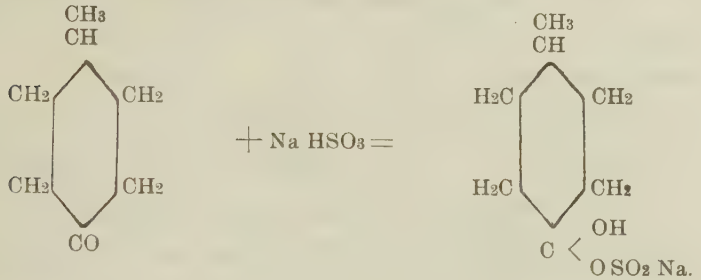
Nach Sabatier entsteht bei der Reduktion, ausser den genannten Körpern unter der Wirkung des Nickels auch noch das dem Methylcyklohexanol entsprechende Keton: das Methylcyklohexanon. Da ich das ganze Reduktionsprodukt in Methylcyklohexanon überzuführen beabsichtigte und so reines

---

[1]) Ber. 44. 668.

Methylcyklohexanol nicht darzustellen brauchte, wurde nur eine Probe auf das Keton geprüft.

Ich versetzte zu diesem Zwecke 25 gr. der Probe mit ungefähr ebensoviel concentrierter Natriumbisulfitlösung, wobei sich in 2—3 Minuten nach starkem Schütteln die schneeweisse Bisulfitverbindung des Ketons abschied.



Nach einstündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine wurde der Niederschlag rasch abgesaugt, mit Alkohol zweimal gedeckt und schliesslich mit Äther sorgfältig nachgewaschen.

In der Mutterlauge schieden sich weitere Mengen des Bisulfits ab, nach dessen Abfiltrierung die Lösung, welche aus Hexanol, Alkohol, Äther und Wasser besteht, folgenderweise behandelt wurde: Durch das Erhitzen am Wasserbad ist zuerst aller Äther entfernt worden. Dann destillierte ich um den Alkohol wegzuschaffen bis 100° (Thermometer in der Flüssigkeit) und nahm schliesslich das Methylcyklohexanol mit Äther auf. Es wog nach dem Verdampfen des Äthers 15 gr. und siedete bei 171—172°.

Aus dem Bisulfit machte ich das Methylcyklohexanon frei, indem ich es mit concentrirter Pottaschelösung behandelte und ungefähr eine halbe Stunde am Rükflusskühler erhitzte, bis alles in Lösung gegangen war und das Öl sich abschied. Dieses Öl wurde sodann mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers der Destillation

unterworfen. Er siedete bei 168°C. und die Ausbeute betrug 7 gr.

Dass hier tatsächlich Methylcyhlohexanon vorlag bewiesen die ausgeführten Analysen:

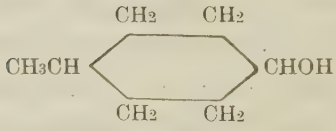
1) 0·1231 gr. Substanz gaben 0·1200 gr. H_2O und 0·3378 gr. CO_2

2) 0·1561 gr. Substanz gaben 0·1534 gr. H_2O und 0·4285 gr. CO_2

Berechnet für $C_7H_{12}O$:	Gefunden:	
	I.	II.
C=75·00%	C=74·85%	C=74·87%
H=10·71%	H=10·9%	H=10·99%

Bei der Reduktion wurden also ungefähr 35% in das entsprechende Keton, das Methylcyklohexanon übergeführt.[1])

Methylcyklohexanol (1: 4.)

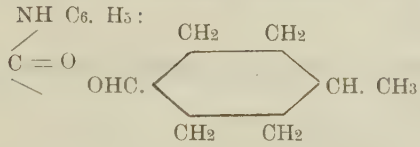


Das Methylcyhlohexanol ist eine dicke Flüssigkeit von angenehmem an Rohbenzin erinnerndem Geruch, das in Äther, wie in Petroläther leicht löslich ist. Es löst sich auch in dem ungefähr vierzigfachen Volumen kalten Wassers klar auf. Siedepunkt (corr.) 171—172,5° bei 725₅ mm und 27°C. Sabatier gibt den Siedepunkt zu 172,5—173° (corr.) bei 745 mm an.

---

[1]) Nach Sabatier vollzieht sich die Reduktion des p. Kresols zu Methylcyklohexanol nur „unter einer *schwacher* Produktion" des entsprechenden Ketons. A. ch. 8 série 4 tome p. 319.

Das Urethan des Methylcyklohexanols (1:4.)



Als Urethane bezeichnet man die Ester der Carbaminsäure: NH_2COOH, welche selbst frei unbekannt ist. Urethane entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure oder Chlorkohlensäure auf Ammoniak oder Amine, dann auch durch Addition von Alkohol an Isocyansäureester u. s. w.

Aus Methylcyklohexanol wurde bisher kein Urethan erhalten, ich gewann es in nachstehender Weise:

2 gr. Methylcyklohexanol wurden mit der theorethischen Menge Phenylisocyanat versetzt, wobei eine mässige Erwärmung des Flüssigkeitsgemisches eintrat. Nach zwei bis dreistündigem Stehen schieden sich Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol zweimal umkristallisiert und dann mit Alkohol nachgewaschen wurden. Die stark glänzenden, langen, weissen Nadeln sind in kaltem Wasser wie in heissem so gut wie unlöslich. Dagegen lösen sie sich in kaltem Alkohol mässig, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in Äther sehr leicht und in Petroläther mässig auf. Bei der Schmelzpunktsbestimmung blieb immer eine kleine Menge einer ungeschmolzenen Substanz zurück, welche höchst wahrscheinlich Diphenylharnstoff war, entstanden aus dem Phenylisocyanat unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit. Um den Harnstoff zu entfernen, wurde das Urethan mit heissem Wasser wiederholt gekocht, da der vermuthlich

entstandene Diphenylharnstoff in heissem Wasser löslich ist. Dadurch wurde dann ein scharfer Schmelzpunkt erzielt.

Schmelzpunkt 122—123°

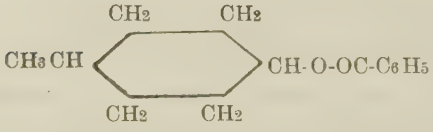
Analyse.

I. 0·112 gr. Substanz gaben 6.5 cm^3 N bei 725 mm. Druck und 21° C.

II. 0·1488 gr. Substanz gaben 0·3928 gr. CO_2 und 0·1073 gr. H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2N$	Gefunden I.	Gefunden II.
N=6·00%	N=6·26%	
C=72·1%		C=72·00%
H=8·1%		H=8·07%

Die Benzoylverbindung des Hexanols.



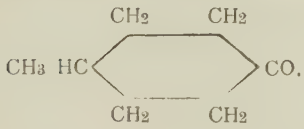
Diese wurde nach der Schotten Baumann'schen Reaktion erhalten.

5 gr. Hexanol wurden mit 10% iger Natronlauge versetzt, und allmählich 18 gr. Benzoylchlorid zugefügt, wobei kräftig geschüttelt und Sorge getragen wurde, dass die Reaktionsflüssigkeit immer alkalisch bleibt. Nach längerem Stehen hatte sich ein Öl abgeschieden, das mit absolutem Äther aufgenommen wurde. Nach sorgfältigstem Trocknen mit geglühter Pottasche und Abdestillieren des Äthers wurde es zur Analyse gebracht. Die Analyse gab einen zu tiefen Kohlenstoffgehalt nnd zu viel Wasserstoff, was auf die Anwesenheit von Wasser schliessen lässt. Deshalb stellte ich die Substanz in den Vakuum-Exsiccator, wo sich nach neun wöchigem

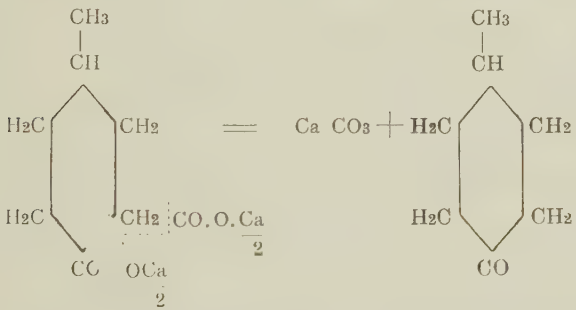
Stehen endlich büschelig verwachsene Blätter ausschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen reichten sie aber nicht für eine Analyse.

Schmp. 115—116°.

Methylcyklohexanon (1: 4.)



Dieses Keton wurde das erstemal von Einhorn und Ehret dargestellt.[1]) Sie erhielten es bei der Destillation der γ Methylpimelinsäure mit Kalk nach folgender Gleichung.



Dieses war ein farbloses, charakteristisch nach Pfeffermünze riechendes Öl, das unzersetzt bei 163—165° siedete.

Sabatier erhielt dieses Methylcyklohexanon durch Oxydation des Hexanols mit Chromsäuremischung. Er gibt als Siedepunkt 169,5°an, also 4 bis 5° mehr, als Einhorn und Ehret. Denselben Siedepunkt wie Sabatier fand später auch ich bei meinem Hexanon.

---

[1]) Ann. 295. 186.

Ich oxydierte glechfalls mittels der Beckmann'schen Chromsäuremischung.[1]) Da es sich in diesem Falle um ein Gemisch handelte, die aus 35% Hexanon und 65% Hexanol bestand, wandte ich folgende Mengen an:

60 gr. $Na_2Cr_2O_7$ + 50 gr. cc. H_2SO_4 + 300 gr. H_2O und 60 gr. des Gemisches.

Das zu oxydierende Gemisch wurde allmählich in die Chromsäuremischung eingetragen, wobei an der Oberfläche momentane Schwarzfärbung eintrat, und die ganze Mischung sich stark erwärmte. Es wurde mit kaltem Wasser soweit abgekühlt, dass die Temperatur nicht über 70—80° stieg und dabei kräftig geschüttelt. Die ganze Lösung wurde bald tief schwarz. Es wurde nun noch eine Stunde am Wasserbad unter öfterem Umschütteln erwärmt und die Flüssigkeit dann abkühlen gelassen. Hierbei schieden sich an der Oberfläche schwarze Massen ab, welche nach Beckmann auf eine Verbindung mit Chromsäure zurückzuführen sind. Das Hexanon wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben, abgehoben und direkt mit Natriumbisulfitlösung behandelt. Aus dem abgelassenen Wasser wurde das aufgelöste Hexanon mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit versetzt. Die Behandlung der Bisulfitverbindung und die Zurückgewinnung des Hexanons aus demselben geschah auf die schon beschriebene Weise. Die Ausbeute betrug 32—35 gr. aus 60 gr. Hexanol, also ca 55—60%.

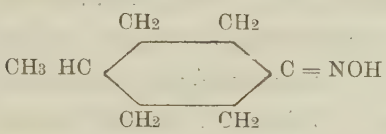
Das Methylcyklohexanon ist eine dicke Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruch, die in Äther leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Siedepunkt (corr.) 168,5—169,5°.

---

[1]) Beckmann; Ann. 250. 325. (1889.)

Das Oxim des Methylcyklohexanons (1:4.)



Oxime entstehen, wenn Hydroxylamin, NH_2OH, auf Ketone oder Aldehyde einwirkt. Im ersten Falle enststehen Ketoxime, im zweiten Falle Aldoxime.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C = O + H_2NOH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C = NOH + H_2O$$

$$RCHO + H_2NOH = RCH = NOH + H_2O$$

Diese Oxime sind häufig schön kristallisierte gut zur Indentifizierung geeignete Körper.

Das Methylhyklohexanonoxim wurde das erstemal von Wallach[1]) dargestellt. Sein Produkt wurde nur langsam fest und liess sich wegen seiner grossen Löslichkeit selbst aus Ligroin schlecht umkristallisieren. Es schmolz bei 37—39° und siedete unter 14 mm. Druck bei etwa 114°.

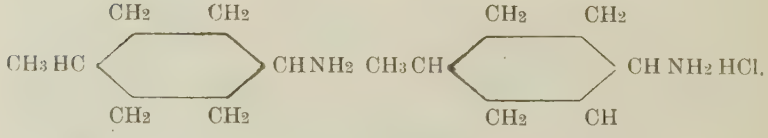
Ich erhielt das Oxim folgenderweise: 40 gr. Methylcyklohexanon wurden mit 40 gr. Alkohol aufgenommen und mit 14 gr. salzsaurem Hydroxylamin, das in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, versetzt. Um das Hydroxylamin aus dem salzsauren Salz frei zu machen, wurde die theorethische Menge von calc. Soda, ebenfals in möglichst wenig Wasser gelöst, zugefügt. Da die Flüssigkeit trüb war, wurde Alkohol bis zum Klarwerden zugefügt und dann zwei bis drei Stunden am Wasserbad gelinde erhitzt. Die Flüssigkeit blieb dabei ganz klar. Es wurde nun der Alkohol abdestilliert, wodurch zwei Schichten

1): Ann. 346. 249.

entstanden. Die obere wurde abgehoben, mit Äther aufgenommen und sorgfältig mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein dickes Öl zurück, das, obwohl es längere Zeit in eine Kältemischung gestellt wurde, nicht fest werden wollte. Es wurde deshalb noch einmal in Äther gelöst, wiederholt sorgfältig getrocknet und in Vacuum destilliert. Nun wurde es in einigen Minuten fest. Dass das Oxim auch nach der Vacuumdestillation nur langsam erstarrt, wie es Wallach angibt, kann also nur für ein unreines Produkt gelten, denn bei weiteren Darstellungen musste ich die Vacuumdestillation in manchen Fällen soger mehrmals unterbrechen, da das Oxim schon in dem Kühlrohr erstarrte.

Das Oxim des Methylcyklohexanons (1 : 4) ist ein schneeweisser Körper, der in dünn ausgebildeten flachen Prismen kristallisiert. In Äther, wie in Petroläther ist er sehr leicht, in Wasser leicht löslich. Als Oxim löst es sich natürlich auch in Alkalien. Der Siedepunkt liegt bei 10 mm. Druck bei 107—108°. Wallach gibt 114° für 14 mm an. Den Schmelzpunkt fand ich zu 39—40°. (Wallach 37—39°.) Die Ausbeute aus 20 gr Hexanon war 19 gr. gegen 22 gr. der Theorie.

Darstellung des Hexahydro p. Toluidins und des salzsauren Salzes desselben.



Dass Amine durch kräftige Reduktion der Oxime erhalten werden können ist schon lange bekannt. An einigen in der Einleitung aufgeführten Beispielen sahen wir, dass diese Re-

duktion auch in der Hexahydroreihe mit bestem Erfolge angewandt wurde.

Ich arbeitete nach dem Verfahren, das Wallach[1]) anwandte, als er L. Menthylamin aus L. Menthonoxim darstellte und erreichte damit beinahe quantitative Ausbeuten.

10 gr. Methylcyklohexanonoxim wurden in 90 gr. Alkohol gelöst und in die siedende Flüssigkeit in kleinen Pausen 18 gr. (die doppelte theoretische Menge) grob zerschnittenes metallisches Natrium eingetragen. Der Ausscheidung von Natriumalkoholat wurde dadurch vorgebeugt, dass zeitweilig etwas abs. Alkohol, im ganzen 60 cm^3 in die Reaktionsflüssigkeit nachgegossen wurde. Das Produkt wurde, sobald alles Natrium in Lösung gegangen war, im Dampfstrome abdestilliert. Zuerst ging fast nur Alkohol über und sobald das Destillat trüb überzugehen anfing, wurde die Vorlage gewechselt. Destilliert wurde so lange, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Die erste, wie die zweite Fraktion wurden dann mit Salzsäure neutralisiert und am Wasserbade eingedampft. Aus der ersten Fraktion wurde das salzsaure Salz des Amins sogleich schön weiss erhalten, während es aus der zweiten gelb gefärbt zur Ausscheidung kam und noch durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden musste.

Das salzsaure Salz des Hexahydroparatoluidins kristallisiert in grossen, blätterigen Prismen, die in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Gutt, der das Amin auf die in der Einleitung beschriebene Weise und auch einige Derivate desselben dargestellt hat, fand den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes des

---

[1]) Wallach; Ann. 272. 25. Abhandlg.

Hexahydroparatoluidins bei ungefähr 260°. Ich kristallisierte das salzsaure Salz solange aus heissem Wasser um, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Dies war nach dreimaligem Umkristallisieren erreicht. Der Schmelzpunkt lag dann bei 255—256°.

Ausbeute 11 gr. salzsaures Salz aus 10 gr. Methylcyklohexanonoxim.

Analyse:

I. 0·4834 gr. Subst. gaben 0·4596 gr. AgCl

II. 0·1803 gr. Subst. gaben 15·4 cm^3 Stickstoff bei 731 mm. Druck und 20·3° C.

Berechnet für $C_7H_{16}NCl$	Gefunden I.	II.
Cl=23·74%	Cl=23·5%	
N=9·36%		N=9·35%

Um aus dem salzsauren Salz die Base frei zu machen, wurden 20 gr. salzsaures Salz in wenig Wasser gelöst und in die Lösung festes Ätzkali eingetragen, wobei die Base als Öl sich sofort abschied. Dieses wurde getrennt und wiederholt mit festem Ätzkali getrocknet, wodurch sich wiederholt neue Mengen von wässeriger Ätzkalilösung absetzten. Nachdem schliesslich alles Wasser entfernt war, wurde noch 24 Stunden mit festem Ätzkali getrocknet und darauf destilliert. Siedepunkt 146—147° bei 727 mm. Druck 20°C. (Gutt fand 150—150,5° bei 743 mm.)

Das Hexahydroparatoluidin ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem piperidinähnlichem Geruch. Es raucht stark an der Luft, zieht Kohlensäure an, wobei das Kohlensäuresalz sich abscheidet, und bläut rotes Lakmuspapier. Im Wasser ist es mässig löslich.

Analyse.

Die Analyse der freien Base bereitete ziemlich grosse Schwierigkeiten. Es wurden zahlreiche Kohlenstoff- und

Wasserstoffbestimmungen ausgeführt, ohne dass genügende Resultate erzielt werden konnten. Schliesslich destillierte ich die Base noch einmal möglichst rasch und füllte sofort mehrere Kapillargefässe damit. Die hernach ausgeführten Analysen lieferten dann ziemlich gut stimmende Zahlen.

Eine interessante Erscheinung trat ein bei der Stickstoffbestimmung als ich zur Verdrängung der Luft Kohlensäure über die Base leitete. Sie erstarrte hiebei zu einer festen weissen Masse, dem Kohlensäuresalz des Hexahydroparatoluidins.

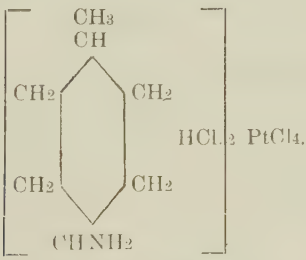
1. 0·1181 gr. Substanz gaben 14·5 Vol. Stickstoff bei 735 mm. Druck und 20°C.

2. 0·1700 gr. Substanz gaben 0·4634 gr. CO_2 und 0·2032 gr. H_2O.

3. 0·1311 gr. Substanz gaben 0·3559 gr. CO_2 und 0·1581 gr. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{15}N$	Gefunden	
	I.	II.	III.
N=12·38%	N=12·4%		
C=74·33%		C=74·35%	C=74·05%
H=13·27%		H=13·37%	H=13·49%

Das Platindoppelsalz das salzsauren Hexahydroparatoluidins.



Von Chlorhydraten organischer Basen sind viele Doppelsalze mit Platinchlorid bekannt. Man stellt sie gewöhnlich

dar durch Zugabe von Platinchlorid zur wässerigen oder alkoholischen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorhydrats der Base. Die Platinsalze fallen grossenteils kristallinisch aus oder sie gehen sehr rasch in diesen Zustand über. Die Farbe der Salze ist gewöhnlich gelb. Dieselben sind im Wasser oft unlöslich oder doch schwer löslich und die Zusammensetzung ist meistens so, dass auf ein Molekül $PtCl_4$ zwei Moleküle des salzsäuren Salzes kommen.

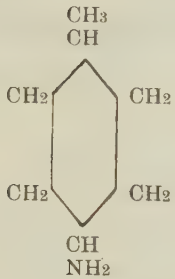
1 gr. Platinchloridchlorwasserstoff in Alkohol gelöst, wurde mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung der berechneten Menge salzsauren Salzes der Base (0,7 gr.) vermischt. Nach eintägigem Stehen hatte sich das gelb gefärbte Platindoppelsalz ausgeschieden, das abfiltriert und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Es bildet gelbe nadelförmige Kristalle, die in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mässig, in der Hitze dagegen leicht löslich sind. Aus der Mutterlauge, die über Schwefelsäure stehen gelassen wurde, schieden sich wiederholt weitere kleine Kristalle des Platinsalzes aus. Dasselbe zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 253°, bei raschem Erhitzen bei 262°.— (Gutt gibt als Zersetzungspunkt „ungefähr“ 260° an.)

Analyse.

1. 0·1474 gr. Substanz gaben 0·0455 gr. Pt.
2. 0·1924 gr. Substanz gaben 0·0594 gr. Pt.

Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$	Gefunden	
	I.	II.
Pt.	Pt.	
30·89%	30·87%	30·86%

Das Goldsalz des salzsauren Hexahydroparatoluidins.



HCl Au Cl3

Setzt man Goldchlorid zu dem salzsauren Salz einer Base, so scheidet sich öfter ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist und bei welchem auf ein Molekül Goldchlorid fast immer ein Molekül der salzsauren Base kommt.

1 gr. Goldchlorid wurde in wenig Wasser gelöst und zu einer wässerigen Lösung von 0,45 gr. salzsaurem Salz gefügt. Das gelbe Goldsalz scheidet sich sofort ab.

Aus heissem Wasser umkristallisiert, bildet es blätterige Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht, und in kaltem Alkohol sehr leicht löslich sind. Schmelzpunkt: 189°.

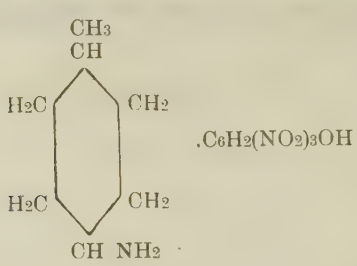
(Gutt: 189—190°.)

Analyse.

1. 0·1190 gr. Substanz gaben 0·0514 gr. Au
2. 0·2132 gr. Substanz gaben 0·0923 gr. Au

Berechnet für $C_7H_{16}NCl_4Au$	gefunden	
Au	Au	
	I.	II.
43·4%	43·2%	43·3%

Pikrat des Hexahydroparatoluidins.



In Wasser und Alkohol lösliche Basen gewinnt man in reinem Zustande oft so, dass man sie durch Zusatz geeigneter Säuren in Salze überführt, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Aus den Salzen werden dann die Basen wieder frei gemacht. Sehr häufig benutzt man zu diesem Zwecke Pikrinsäure, worauf sich das Pikrat der Base abscheidet.

Im vorliegenden Falle wurde 1 gr. Hexahydroparatoluidin in Wasser gelöst, und mit einer Lösung von 2 gr. Pikrinsäure in kaltem Alkohol, versetzt. Es schied sich sofort ein Öl ab, welches allmählich erstarrte.

Durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol wurde das Pikrat in stark glänzenden, kurzen Prismen erhalten. In kaltem Wasser sind dieselben schwer, in heissem Wasser mässig, in kaltem Alkohol leicht und in Äther ziemlich leicht löslich. Schmp. 134°.

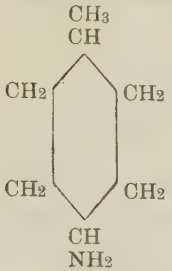
Analyse.

1. 0·1298 gr. Substanz gaben 20·2 cm. ^{3}N bei 729 mm. Druck und 23°C.

2. 0·1334 gr. Substanz gaben 20·7 cm. ^{0}N bei 23·5°C und 729 mm. Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_7N_4$	Gefunden	
	I.	II.
N	N	
16·41%	16.71%	16·66%

Das Quecksilberchloriddoppelsalz des salzsauren Hexahydroparatoluidins.



$HCl\,(HgCl_2)_2$.

Die Quecksilberchloriddoppelsalze finden ihre wichtigste Verwendung zur Reindarstellung von Basen. Ihre Zusammensetzung ist wechselnd. Es können auf ein Molekül Base ein-zwei bis drei und mehrere Molekül $HgCl_2$ treffen.

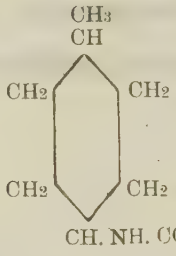
1 gr. salzsaures Salz des Hexahydroparatoluidins wurde mit der doppelten berechneten Menge Quecksilberchlorid, beide in möglichst wenig Wasser gelöst, zusemmengegossen. Nach eintägigem Stehen schieden sich stern- oder ringförmig verwachsene weisse Nadeln ab, die aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Das Quecksilbersalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht und in Alkohol leicht auf. Schmelzpunkt 147—148°.

Analyse.

0·4440 gr. Substanz gaben 0·2982 gr. HgS

Berechnet für $C_7H_{16}Cl_5NHg_2$	Gefunden
Hg	Hg
57·88%	57.87%

Die Benzoylverbindung des Hexahydroparatoluidins.



Die wässerige Lösung von 1 gr. salzsaurem Salz des Hexahydroparatoluidins wurde mit überschüssiger 10% iger Natronlauge versetzt, und dann der Lösung unter Umrühren und Schütteln allmmählich die dreifache theoretische Menge Benzoylchlorid und von Zeit zu Zeit noch weitere Mengen 10%-iger Natronlauge zugefügt, und solange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war.

Nach kurzem Stehen schied sich ein weisser Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen auf dem Tonteller aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Benzoat kristallisiert in sternförmig verwachsenen, glasglänzenden weissen Nadeln, die in Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol mässig, in heissem Alkohol leicht und in Äther ziemlich leicht löslich sind. Schmp. 179—180°.
(Gutt: Schm. 180—181°.

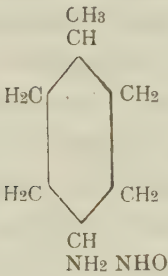
Analyse.

1. 0·1014 gr. Substanz gaben 6·4 cm^3 N bei 722 mm. Druck und 23·5°C.

2. 0·1374 gr. Substanz gaben 8·4cm^3 N bei 715 mm. Druck und 21·5°C.

Berechnet für $C_{14}H_{20}NO$	Gefunden	
	I.	II.
N	N	
6·42%	6·71%	6·50%

Darstellung des Nitrits des Hexahydroparatoluidins und Zurückgewinnung des Methylcyklohexanols (1:4) aus demselben.



Alkohole können aus aliphatischen Aminen bekanntlich dargestellt werden, indem die salzsauren Salze solcher Basen mit einem Molekül Alkalinitrit versetzt und dann erhitzt werden.

$$R\,NH_2\,HCl + Na\,NO_2 = RNH_2\,NHO_2 + NaCl.$$

$$R\,NH_2\,NHO_2 = ROH + N_2 + H_2O.$$

Bei cyklischen Aminen können auch Verschiebungen im Kohlenstoffring (Erweiterung des Ringes) vorkommen wie dies besonders bei Cyklomethylaminen, Cykl. $CH_2\,NH_2$ nachgewiesen ist.[1])

Diese Reaktion wurde nun mit Hexahydroparatoluidin versucht. Obwohl die Nitrite der Basen bei dieser Reaktion gar nicht isolirt zu werden brauchen, war es doch von gewissem Interesse aus diesem Amin die Darstellung des Nitrits zu versuchen, da dieses bei den meisten Aminen bisher nicht fest erhalten wurde.

Mir glückte es, das Nitrit in festem, reinem Zustande zu erhalten, wobei folgenderweise verfahren wurde:

---

1) Wallach Ann. 353. 318.
Vergl. auch Ann. 359. 311.

3 gr. salzsaures Salz des Hexahydroparatoluidins wurde mit 1,4 gr. Na NO_2 versetzt und zwar unter. Kühlung mit kaltem Wasser, um eine Zersetzung des entstandenen Nitrits zu verhüten. Die Lösung wurde in den Vacuum Exsiccator gebracht, eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunstenlassen dieser Lösung im Vacuum in der Kälte hinterblieb eine blätterig kristallinische, weissgelbe Masse, welche sich fett anfühlte und in kaltem Wasser sehr leicht löslich war.

Um zu erfahren, ob es sich hier wirklich um das Nitrit des Amins handelt, wurde das erhaltene Produkt mit Jodkaliuumstärkelösung auf salpetrige Säure geprüft. Der Körper gab die Reaktion auf salpetrige Säure und dass tatsächlich das Nitrit entstanden war, bewies auch die ausgeführte Stickstoffbestimmung.

0,1112 gr. Substanz gaben 17,9 cm^3. Stickstoff bei 728 mm. Druck und 21°C.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N	N
17·50%	17·44%

Um das Methylcyklohexanol zu erhalten, wurde ohne das Nitrit zu isolieren folgenderweise verfahren:

10 gr. salzsaures Salz des Hexahydroparatoluidins wurden in wenig Wasser gelöst und mitt einer wässerigen Lösung von 6 gr. $NaNO_2$ versetzt. Die Lösung wurde dann eine halbe Stunde am Ölbade erhitzt, wobei das Entweichen des Stickstoffs bei 50--55° begann, und bis ungefähr 120° dauerte. Es schied sich eine Ölschicht ab, und die Flüssigkeit hatte einen ausgesprochenen an das Methylcyklohexanol erinnernden Geruch angenommen. Daneben war auch ein bei der Darstellung des Nitrits wahrgenommener Geruch vorhanden.

Das Öl wurde mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Destillat mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung mit Pottasche und Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Eine kleine Fraktion ging von 80—168° über, die Hauptmenge siedete aber bei 169—171°. Die erste kleine Fraktion dürfte wohl ungesättigte Verbindungen enthalten, die bei der Reaktion als Nebenprodukte enstehen und auf welche in folgender Weise geprüft wurde:

Die Hälfte der Fraktion wurde in Chloroform gelöst, und der Lösung Brom (3% ige Chloroformlösung) tropfenweise zugefügt, wobei die rote Farbe des Broms verschwand. Die zweite Hälfte der Fraktion wurde mit etwas Soda versetzt und mit Kaliumpermangenatlösung geprüft. Diese wurde beim Zutropfenlassen ebenfalls entfärbt.

Beide Reaktionen lieferten einen Beweis für das Vorhandensein von ungesättigten Verbindungen, die also bei der Reduktion als Nebenprodukte enstanden waren, deren Menge aber nur sehr gering sein dürfte.

Aus der grösseren, bei 169—171° siedenden Fraktion, die nach Methylcyklohexanol roch, und auch den Siedepunkt desselben besass, wurde die Darstellung eines Urethans versucht, indem 3 gr. des Produktes mit 2,8 gr. Phenylisocyanat versetzt wurden. Nach kurzem Stehen schieden sich Kristalle ab, die gelb gefärbt waren und deshalb zuerst aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Die nunmehr weissen, stark glänzenden Nadeln wurden unter dem Mikroskop untersucht, wobei sie sich als völlig gleich mit den Kristallen des aus dem Methylcyklohexanol (1:4) dargestellten Urethans erwiesen. Auch der Schmelzpunkt (122—123°) stimmte ganz genau mit dem des anderen Urethans überein.

Die Ausbeute betrug 6 gr. gegen 7,5 gr. der theoretisch berechneten Ausbeute.

Analyse.

0,1215 gr. Substanz gaben 6,9 cm^3 Stickstoff bei 716 mm. Druck und 22°C.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2N$	Gefunden
N	N
6·00%	6·02%

Dass also bei der Reaktion tatsächlich das Methylcyklohexanol enstand, wie das auch zu erwarten war, ist zweifellos bewiesen. Eine Verschiebung im Kohlenstoffring findet hiebei nicht statt.

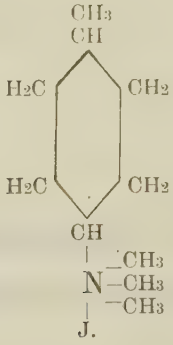
Die quartäre Ammoniumbase des Hexahydroparatoluidins.

Hexahydro-p-tolyltrimethylammoniumhydroxyd.

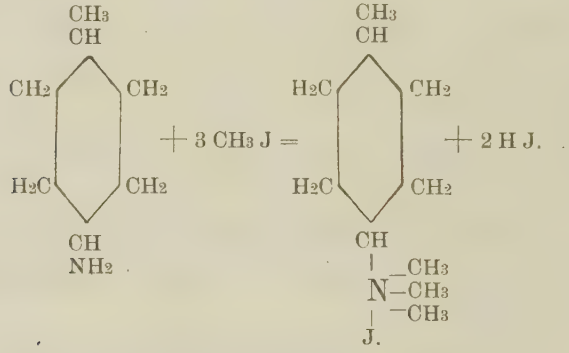
Quartäre Ammoniumbasen entstehen, wenn überschüssiges Jodalkyl in Gegenwart ausreichender Mengen von Alkali auf Amine einwirkt und das entstandene Jodsalz mit feuchtem Silberoxyd behandelt wird. Während es nicht gelingt, Ammoniumhydroxyd, sowie die Hydroxyde der Mono, Di- und Trialkylamine zu isolieren, erhält man die in der erwähnten Weise dargestellten quartären Ammoniumbasen, nach dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen im Vacuum, manchmal sogar kristallinisch.

Diese quartären Ammonniumhydroxide verhalten sich ähnlich wie Kalium-oder Natriumhydroxid. Sie besitzen eine stark alkalische Reaktion, verseifen Fette, und sind an der Luft zerfliesslich. Beim Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsprodukte.

Jodid der quartären Base des Hexahydroparatoluidins.



Diese Verbindung entsteht aus dem salzsauren Salz des Hexahydroparatoluidins gemäss folgender Gleichung:



20 gr. salzsaures Salz des Hexahydroparatoluidins wurden in wenig Wasser gelöst und durch Zufügen von festem Ätzkalistücken das Amin frei gemacht. Dies wurde mit Äther aufgenommen, und ohne die ätherische Lösung zu trocknen, der Äther abdestilliert.

Nach der obigen Gleichung entsteht bei der Reaktion bei dem Zufügen des Methyljodids Jodwasserstoff, der gebunden werden muss. Vor allem wurde deshalb der Lösung 20 gr. Ätzkali, gelöst in Wasser, zugefügt, einige Prozente mehr,

als notwendig sind, den aus $^2/_3$ des Methyljodids und dem Hexahydroparatoluidin gebildeten Jodwasserstoff zu binden. Jetzt erst wurde zu der Lösung die dreifache theoretische Menge Methyljodid (60 gr.) zutropfen gelassen. Die Reaktion verlief ziemlich heftig, unter starkem Erwärmen, so dass sie mehrmals unterbrochen werden musste. Nach zweistündigem Stehen schied sich das weisse Jodsalz ab, das abfiltriert, und auf Ton abgepresst wurde.

Die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte Mutterlauge wurde eingedampft, wodurch noch eine beträchtliche Menge des Jodids zur Abscheidung kam, das aus dem Rückstand mit Alkohol ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb es von etwas Jod stark braun gefärbt zurück und enthielt ausserdem noch etwas Jodkalium, welches aus dem Rückstand durch den Alkohol ebenfalls mitgelöst wurde und noch entfernt werden musste. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass das Produkt mehrmals mit absoluten Alkohol behandelt wurde, da das Jodkalium in absolutem Alkohol beinahe unlöslich ist.

Das Jodid der quartären Base kristallisiert in weissen, matten Nadeln, die in kaltem Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther und Petroläther dagegen unlöslich sind. Es schmilzt bei 263° unter Zersetzen.

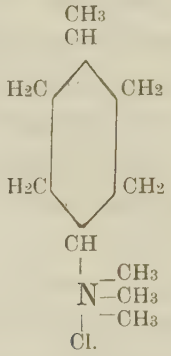
Die gesamte Ausbeute betrug 27 gr. (theoretisch berechnet 35 gr.)

Analyse.

1. 0·1492 gr. Substanz gaben 0·1239 gr. AgJ.
2. 0·2482 gr. Substanz gaben 0·2064 gr. AgJ.

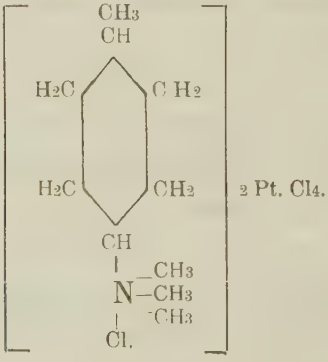
Berechnet für $C_{10}H_{22}NJ$	Gefunden	
	I.	II.
I	I	
44·87%	44·91%	44·98%

Chlorid der quartären Base des Hexahydroparatoluidins.



5 gr. reines Jodid der quartären Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit 5 gr. frisch bereitetem Silberchlorid versetzt. Die Lösung wurde öfters umgerührt und nach zweistündigem Stehen abfiltriert, wobei das Jodsilber als gelber Niederschlag auf dem Filter blieb, während das Chlorid in der abfiltrierten Lösung war, die dann am Wasserbad eingedampft wurde. Das Chlorid blieb als eine kristallinische hellgelbe Masse zurück, die an der Luft äusserst zerfliesslich ist. Um es besser charakterisieren zu können, wurden deshalb daraus das Platin-und Golddoppelsalz hergestellt. Die Ausbeute betrug 2,5 gr., gegen 3,2 gr. der Theorie.

Das Platindoppelsalz des Chlorids der quartären Base.



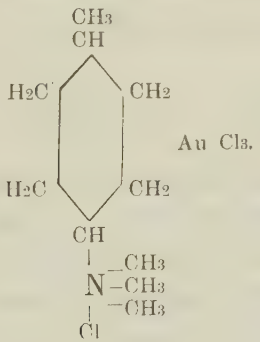
0,8 gr. des Chlorids wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu einer ebenfalls alkoholischen Lösung von 1 gr. Platinchloridchlorwasserstoff zugefügt. Nach einigen Minuten schied sich das Platindoppelsalz in kleinen gelben Blättern ab, die aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Das Produkt löst sich in kaltem Wasser und Alkohol mässig, in heissem Wasser und Alkohol dagegen leicht auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei ca. 237—238°.

Analyse.

1. 0·1522 gr. Substanz gaben 0·0424 gr. Pt
2. 0·1595 gr. Substanz gaben 0·0433 gr. Pt

Berechnet für $C_{20}H_{44}N_2Cl_6Pf$	Gefunden	
	I.	II.
Pl	Pl	
27·29%	27·20%	27·14%

Golddoppelsalz des Chlorids des quartären Base.



1 gr. Goldchlorid in Wasser gelöst, wurde mit einer wässerigen Lösung von 0,52 gr. des Chlorids versetzt, worauf sich ein hellgelber Niederschlag abschied, der aus heissem Wasser umkristallisiert wurde.

Das Golddoppelsalz kristallisiert in feinen citronengelben Nadeln und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem

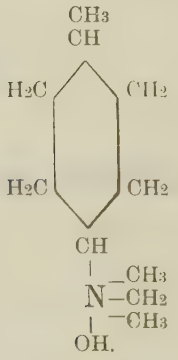
Wasser mässig, in kaltem Alkohol mässig und in heissem Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 153—154°.

Analyse.

1. 0·1342 gr. Substanz gaben 0·0534 gr. Au
2. 0·1942 gr. Substanz gaben 0·0770 gr. Au

Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl_4Au$	Gefunden	
	I.	II.
Au	Au	
39·77%	39·79%	39.65%

Die quartäre freie Ammoniumbase des Hexahydroparatoluidins.



Aus dem Jodid wurde die Base mit feuchtem Silberoxyd freigemacht. Das Silberoxyd wurde zu diesem Zwecke frisch zubereitet und zwar auf folgende Weise:

16 gr. $AgNO_3$ wurden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen $Ba(OH)_2$ Lösung in der Wärme versetzt. Das braune Silberoxyd schied sich ab und setzte sich zu Boden. Vor dem Gebrauch wurde noch mehrmals dekantiert und schliesslich nach dem Abfiltrieren mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

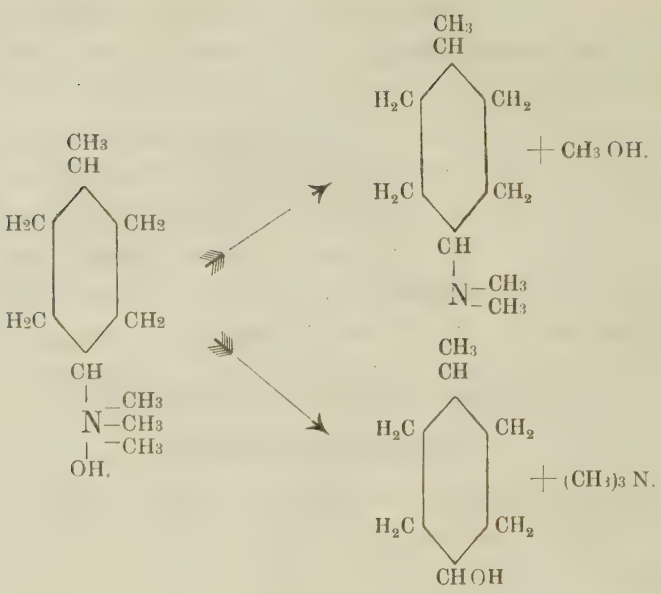
20 gr. Jodid der quartären Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit dem feuchten Silberoxyd gut durchgeschüt-

telt. Nach dem Abfiltrieren blieb das gelbe Silberjodid auf dem Filter, während die freie Base sich in der wässerigen Lösung befand. Letztere wurde im Vacuum Exsiccator langsam verdunstet und da zu erwarten war, dass die freie Base unter Bildung des kohlensauren Salzes Kohlensäure aus der Luft anziehen würde, brachte ich, um sie zu schützen, auch festes Ätzkali in den Exsiccator. Innerhalb zweier Wochen war die Lösung verdunstet und die Base in fester Form zurückgeblieben. Sie ist ein strahlig kristallinischer weisser Körper von schwachem, eigentümlichem, ammoniakalischem Geruch.

An der Luft zerfliesst sie äusserst leicht ist in Alkohol leicht löslich, in Äther und Petroläther dagegen unlöslich und reagiert kräftig alkalisch. Sie wurde bisher noch nicht beschrieben.

Destillation der quartären Ammoniumbase.

Die quartären Ammoniumbasen zerfallen bekanntlich beim stärkeren Erhitzen in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsprodukte. Bei der quartären Ammoniumbase des Hexahydroparatoluidins kann ein Zerfallen nach den folgenden zwei Richtungen stattfinden:



Ich nahm an, dass die Reaktion bei dem Erhitzen nach beiden Richtungen stattfindet, weshalb die Destillation und die Behandlung des Reaktionsproduktes folgenderweise durchgeführt wurde:

9 gr. quartäre Ammoniumbase wurden in ein Fraktionierkölbchen gebracht, dessen Destillationsrohr mit einem kleinen Kühler versehen und mit einem anderen Fraktionskolben mittelst eines Korkes verbunden war. Das Destillationsrohr des zweiten Kolbens wurde mit einem U-Rohr verbunden, das mit verdünnter Salzsaure beschickt war. Der Zweck der ganzen Apparatur war, die flüssigen Destillationsprodukte in dem zweiten Kölbchen afuzufangen, während das einzige gasförmige Produkt, das Trimethylamin, durch die Salzsäure absorbiert werden sollte.

Das Erhitzen wurde im Ölbade vorgenommen, wobei das Thermometer in die Flüssigkeit tauchte. Die feste quartäre Base verflüssigte sich bei 30°, und die Zersetzung, die

durch starkes Aufschaumen gekennzeichnet war, begann bei 100°. Die Zersetzungsprodukte gingen von 122°—145° über, die Hauptmenge jedoch von 130—135°.

Vor allem wurde nun die Salzsauerlösung, die die Absorption des Trimethylamins besorgen sollte, am Wasserbade eingedampft. Hierbei blieb aber gar kein Rückstand, so dass mit Sicherheit behauptet werden kann, dass Trimethylamin bei der Destillation nicht entsteht.

Das Destillationsprodukt war eine hellgelbe Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch, die aus zwei Schichten bestand, und eine tertiäre Base sowie Methylalkohol und Methylcyhlohexanol (1:4) enthalten konnte.

Sie wurde folgendermassen behandelt:

Zunächst wurde mit Salzsäure angesäuert und die Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dadurch wurde folgendes bezweckt: Die eventuell entstandene tertiäre Base sollte gebunden als salzsaures Salz in dem Kolben zurückbleiben, während der Methylalkohol und das Methylcyklohexanol, die in der Lösung noch eventuell enthalten waren, mit dem Wasserdampf übergehen sollten.

Zuerst wurde das mit Wasserdampf erhaltene Destillationsprodukt untersucht, das eine hellgelbe Flüssigkeit von starkem, unangenehmem, ammoniakalischem Geruch war und aus zwei Schichten, einer öligen ganz dünnen und einer schwereren wässerigen bestand. Vor allem wurde sie auf Methylcyklohexanol geprüft.

Da ich bei einem früheren Versuche gefunden hätte, dass sich das Methylcyklohexanol aus seiner wässerigen Lösung aussalzen lässt, wurde die Lösung zuerst mit Pottasche gesättigt. Dadurch wurde aber die Ölschicht kaum vermehrt, auch trat kein Geruch nach Methylcyklohexanol

auf. Ebenso konnte im Laufe der späteren Behandlung kein Methylcyklohexanol nachgewiesen werden.

Als alkoholischen Bestandteil konnte also die Lösung nur noch Methylalkohol enthalten; ausserdem war darin eine Base, die bei der Destillation durch eine sekundäre Reaktion in sehr kleiner Menge entstanden war, und den unangenehmen, ammoniakalischen Geruch des Destillates veranlasste. Dieselbe muss ausserdem aus ihrem salzsauren Salz durch Wasserdampf abspaltbar sein, da sie aus einer deutlich salzsauren Lösung mit Wasserdampf überdestilliert war.

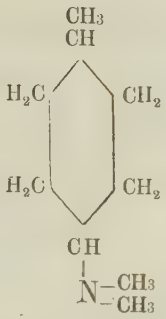
Auf den Methylalkohol prüfte ich folgenderweise:

Ich destillierte von der angesäuerten Flüssigkeit aus einer Retorte zunächst einige ccm. ab. Durch dieses Destillat, das ich im Wasserbad erwärmte, wurde dann Luft und das so entstandene Gemenge von Luft und etwaigem Methylalkohol über eine schwach glühende reduzierte Kupferspirale gesaugt, um den Methylalkohol in Formaldehyd überzuführen. Zur Absorption des letzteren war an die Röhre, in welcher die Kupferspirale erhitzt wurde, eine mit Wasser beschickte U- Röhre angeschlossen. — In der Tat konnte mit Sicherheit Formaldehyd nachgewiesen werden.

Die wässerige Lösung hatte den bekannten, äusserst charakteristischen Formaldehydgeruch, reducierte ammoniakalische Silberlösung, gab mit Ammoniak Hexamethylentetramin und mit Phloroglucin und Natronlauge die bekannte charakteristische Rotfärbung. Der bei der Zersetzung der quartären Base abgespaltene alkoholische Bestandteil war also *Methylalkohol.*

Der Kolbeninhalt, der das salzsaure Salz einer tertiären Base enthalten sollte, wurde am Wasserbade eingedampft, wobei ein hellgelb gefärbtes Produkt zurückblieb, das sich

dann tatsächlich als das salzsaure Salz des Hexahydrodimethyltoluidins:



erwies.

Das salzsaure Salz dieser Base, das wie oben ausgeführt, als eine hellgelbe Masse zurückblieb, wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert, woraus es sich in ganz kleinen Blättchen abschied. Es ist an der Luft etwas zerfliesslich und schmilzt unscharf zwischen 216—218°. Die Ausbeute betrug 5 gr. (theoretisch berechnet 8,8 gr.).

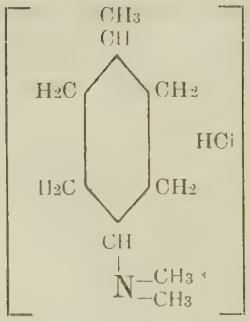
Analyse.

1. 0·0430 gr. Substanz gaben 0·0345 gr. AgCl.
2. 0·2132 gr. Substanz gaben 0·1737 gr. AgCl.

Berechnet für $C_9H_{20}NCl$.	Gefunden	
	I.	II.
Cl.	Cl.	
20·00%	19·84%	20·15%

Aus einer kleinen Probe des salzsauren Salzes wurde die Base frei gemacht, indem das Salz in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt wurde. Sie schied sich als eine ölige Schicht ab, die einen eigenartigen, ammoniakalischen Geruch besass.

Zur weiteren Charakterisierung stellte ich noch aus dem salzsauren Salz das Platindoppelsalz:



dar.

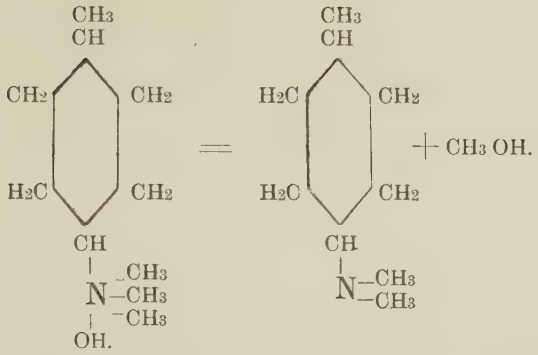
Die wässerige Lösung von 1 gr. Platinchloridchlorwasserstoff wurde mit 0,8 gr. einer ebenfalls wässerigen Lösung des salzsauren Salzes versetzt. Es schieden sich gelbe salmiakähnlich verwachsene kleine Oktaeder ab, die aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Das Platinsalz schmilzt bei 200° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen bei 205—06°. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser und Alkohol mässig löslich.

Analyse.

1. 0·1613 gr. Substanz gaben 0·0473 gr. Pt.
2. 0·1072 gr. Substanz gaben 0·0302 gr. Pt.

Berechnet für $C_6H_{40}Cl_6N_2Pt$	Gefunden	
	I.	II.
Pt.	Pt.	
28·3%	28·13%	28·17%

Die Zersetzung der quartären Base verläuft also, neben Bildung geringer Mengen einer nicht näher untersuchten Base, beinahe quantitativ nach folgender Gleichung:



Das auf diese Weise entstehende Hexahydrodimethyl-p-toluidin war bis jetzt noch nicht beschrieben.

Ich Ernst Bajai wurde am 17-ten Mai 1888, als Sohn des Grundbesitzers Alexander Wiesel, in Baja in Ungarn geboren. Die Elementarschule besuchte ich in Baja, woselbst ich mir nach Absolvierung der acht Klassen des katholischen Cisterzienser Obergymnasiums das Reifezeugniss im Jahre 1906 erwarb. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der kgl. Ungarischen Technischen Hochschule in Budapest, wo ich vier Semester studierte. Im fünften Semester liess ich mich in München immatrikulieren, wo ich im Jahre 1909 die Diplomvorprüfung, im Jahre 1910 die Diplomhauptprüfung bestand. Im Winter-Semester 1910/11 und im Sommer-Semester 1911 arbeitete ich an der schon im Winter-Semester 1909/10 begonnenen Doktor-Dissertation. Im April 1911 ist mein Familiennamen mit der Bewilligung des kön. ung. Ministers des Innern von „Wiesel“ auf „Bajai“ geändert worden.